

②特願昭46-79110 ①特開昭47-8150

④公開昭47.(1972)4.28

審査請求 無 (全 10 頁)

⑨日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

序内整理番号

⑤日本分類

6575 41
6660 48
7045 48
6970 48
6625 45
6345 48
6640 43

1381B21
2501A232.21
2501C111.12
2501D41
2501D52
2501C142
16 C42

優先権主
アメリカ合衆国 1970年10月9日 第79621号

特 許 願

昭和46年10月7日

第 2 号

(2000円) 特許庁長官 殿

1 発明の名称 安定化組成物

2 発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10510

ブリアー・クリフ・マノア (基地表示なし)

氏名 マーテン デキスター (ほか2名)

3 特許出願人

住所 スイス国バーゼル市 クリベックストラッセ 141

名称 テバ・ガイザー アクチエンゲゼルシャフト

代表者 アンドレ ヘーン

同 アーノルド ザイラー

国籍 スイス国

4 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2

星島法律事務所 電話(291)0782・3550

氏名 (6271) 第 1 号

46 79110

特 許 願

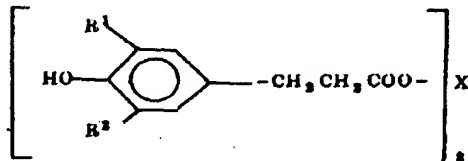
明 細 書

1 発明の名称

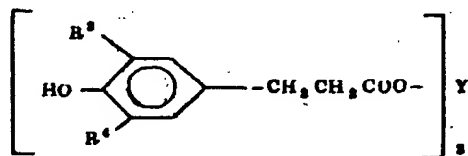
安定化組成物。

2 特許請求の範囲

次式；



で表わされる化合物と次式；



(式中、

R^1 と R^2 とはそれぞれ相互に独立にメチル基、

イソプロピル基、第2・ブチル基または第

- 1 -

3・ブチル基を表わし、

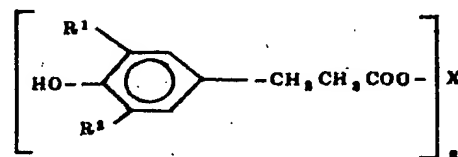
R^3 と R^4 とはそれぞれ相互に独立にイソブチル基、第2・ブチル基または第3・ブチル基を表わし、そして

X と Y とは炭素原子3乃至18個を有し、かつ2個の自由非-セミナル原子結合を有する相互に異なるアルケレン基を表わす。)

で表わされる化合物とから成る混合物を安定剤として含有する有機物質安定化組成物。

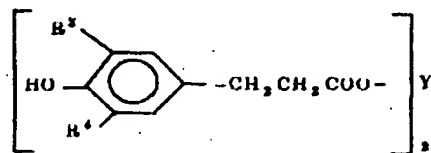
3 発明の詳細な説明

本発明は次式；



で表わされる化合物と次式；

- 2 -



(式中、

R^1 と R^2 とはそれぞれ相互に独立にメチル基、
第2-ブチル基または第3-ブチル基を被
わし、

R^3 と R^4 とはそれぞれ相互に独立にイソブチ
ル基、第2-ブチル基または第3-ブチル
基を被わし、そして

X と Y とは炭素原子3乃至18個を有し、か
つ2個の自由非-ゼミナル原子価結合を有
する相互に異なるアルキレン基を被わす。)
で表わされる化合物とから成る混合物を安定剤
として含有する有機物製安定化組成物に関する
ものである。

新くて、本発明の混合物は、少なくとも2個

- 3 -

ステレオアイソメリズムのために異なるだけの
場合には、上記比は望ましくは約1:1であり;
その他の場合には、範囲は望ましくは約1:1
から3:1までである。

上記アルカンジオール炭化水素構造のために
異なるほかに、上記2つの成分は、1方では置
換基 R^1 及び R^2 及び他方では R^3 及び R^4 の性
質において光学的に異なるてもよい。

望ましいのは R^1 及び R^2 のそれぞれがメチル
基または第3-ブチル基であり、そして R^3 及
び R^4 のそれぞれが第3-ブチル基である化合
物である。

X及びYが選択される代表的アルキレン基は
2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキセン、
2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキセン、
2-エチル-1,3-ヘキセン、2,2-ジ
メチル-1,3-ヘキセン、2,2,4-トリ
メチル-1,3-ペンテン、2,2-ジメ
チル-1,3-プロピレン、ペンチル-1,2
-エチレン、1-ヘキシル-1,12-ドデシ

- 5 -

特開 昭47-8156 (C)

同一でないアルカンジオールの3-(3,5-
シアルキル-4-オキシフェニル)プロピオン
酸エステルを含有する。上記アルカンジオー
ルは炭素原子3乃至18個、望ましくは3乃至
12個、最も望ましくは5乃至9個を有し、そ
して単に構造的に、例えば炭素原子含量が異な
つてもよい。二者択一的に、上記アルカンジオ
ールは同数の炭素原子を有するにもかかわらず、
炭化水素連鎖はそれらの枝分れにおいて異なる
ので、結果としてそれぞれは他方の構造異性体
でもよい。

般に、上記アルカンジオールは同一の炭素含
量と、そして同一の枝分れを有するが、2つの
非対称の中心を有し、そして相互にジアステレ
オアイソマーであつてもよい。

基X及びYは上記アルカンジオールから導得さ
れ、そしてその炭化水素残基に構造的に対応す
る。

上記混合物の2つの成分の比は1:1から
9:1まで変化してもよい。XとYとが単にジア

- 4 -

レン、3-メチル-2,4-ヘプチレン、2-
エチル-2-ブチル-1,3-プロピレン、
2,2-ジエチル-1,3-プロピレン、2-
メチル-2-プロピル-1,3-プロピレン、
1,4-ジメチル-1,4-ブチレン、1,2,
3-トリメチル-1,3-プロピレン及び1,
3-ジメチル-1,3-プロピレンである。

3,5-シアルキル-4-オキシフェニルア
ルカン酸とアルカンポリオールとのエステルは
連続番号861,475号に記載されている。

上記化合物の多くは結晶性か、またはガラス
質固体で、そして熱-酸化性老化に対する極めて
有効な安定剤、すなわち固体酸化防止剤であ
る。更に上記化合物は一般に技術的に大量に使
用される溶剤、例えば脂肪族炭化水素には極く
限定された溶解度しか有しない。

上記の諸性質は多くの応用において極めて有
利であるが、他面においては不利である。新
して例えば溶液重合法において、上記添加物を
流体の形態でポンプで押出し、配分し、そして

- 6 -

HO-Y-OH

(式中、XとYとはさきに与えられた意味を有する。)

で表わされるアルカンジオールの配合物とを、
 場合によつては溶剤の存在下に、そして酸性も
 しくは塩基性触媒の存在下に反応させて得られ
 る。上記配合物はまたアルカンジオールの配合
 物を、対応する燐塩化物(すなわち、Zは塩素
 である)でアシル化しても得られる。二者択一
 的に、上記配合物はアルカンジオールの配合
 物を遊離酸(すなわちZはヒドロキシ基である)
 とエステル化触媒の存在下に反応させて生成さ
 れる。上記方法のこれらのすべての変法におい
 て、有利なのは、上記アルカンジオールの配合
 物の全量は、該配合物1モル当り、酸、エステ
 ルまたは燐塩化物約2モルを使用するようにす
 べきである。

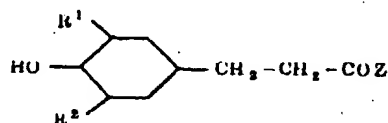
上記方法により生成される場合、 R^1 と R^2
 と同一であり、そして R^2 は R^1 と同一である。

二者択一的に、上記2つの成分は別々に生成

供給する技術的方法に上記化合物を利用するこ
 とが極めて困難である。

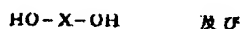
本発明により提供される配合物は、有機物質
 の安定化に極めて適当であるだけでなく、上記
 配合物はポンプで押出し、配分し、そして供給
 することができるか、または有機溶剤によく溶
 用する液体であるから、上記配合物は高濃度溶
 液の形で使用される。

本発明の配合物は、次式：



(式中、Zはメトキシ基またはエトキシ基を被
 わし、そして R^1 及び R^2 はさきに与えられた意
 味を有する。)

で表わされる化合物と、次式：



-7-

し、そして次に物理的に混合し、その後で溶解
 してもよい。

本発明による配合物により熱酸化性分解に対
 し安定化される有機物質は、主として重合体物
 質、例えばポリオレフィン、望ましくはエー
 オレフィン重合体、例えばポリプロピレン、場合
 によつては交差結合ポリエチレン、ポリイソブ
 テレン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルペ
 ンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、
 ポリブタジエン；単量体の共重合体、例えばエ
 チレン/プロピレン共重合体、プロピレン/ブ
 テン-1共重合体、プロピレン/イソブチレン
 共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、並
 にエチレン及びプロピレンとジエン、例えばヘ
 キサジエン、シクロペンタジエンまたはエチ
 リデン-ノルボルネンとのターポリマー；上記
 ホモポリマーの配合物、例えばポリプロピレン
 とポリエチレン、ポリプロピレンとポリブテン
 -1、ポリプロピレンとポリイソブチレンであ
 る。望ましくはポリプロピレン並にその配合物

-8-

及びプロピレン単位を有する共重合体；スチレ
 ン及びブタジエンとアクリロニトリル、アクリ
 ル酸及びタタクリル酸エステル、場合によつて
 はビニルエステルまたは塩化ビニルとの共重合
 体及びグラフト重合体；天然重合体、例えば
 ゴム；及び重合体生成物、例えばポリカーボネ
 ート、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタ
 ール、ポリウレタンである。更に高分子単量体
 物質、例えば脂肪酸；エステル、例えば動植物性
 脂肪、油及びロウ、及び合成エステルベースを
 有する油及びロウもまた本発明により安定化さ
 れる。

上記配合物は安定化される物質を基準に計算
 して0.01乃至5重量部、望ましくは0.05乃
 至1.5重量部、そして特に望ましくは0.1乃至
 0.8重量部の濃度で溶液中に配合される。

上記配合は重合の前もしくは後、または成形
 の前もしくは後に、例えば本発明による混合物
 及び場合によつては他の添加物を重合体の融成
 物または溶液中に普通の方法で混合して行われ

-10-

る。溶解されたもしくは分散された化合物もまた重合体に応用してもよく、そして場合によつてはその後で溶剤を蒸発させる。本発明による混合物をそのまましくは濃厚溶液として、場合によつては高温で重合または仕上げ操作中にパイプを通して測定された量を送入し、そして供給できることが特に有利である。

本発明による混合物と一併に使用される他の添加物は次の通りである：

1) オキシアリール及びアミノアリール群の酸化防止剤、例えば

2,2'-チオ-ビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェニール)

4,4'-チオ-ビス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェニール)

2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェニール)

2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-第3-ブチルフェニール)

4,4'-メチレン-ビス-(2-メチル-6-

-11-

2,4-ビス-(4-オキシ-3,5-ジ-第3-ブチルフェニール)-6-オクタメルカプト- α -トリアジン

1,1'-ビス-(4-オキシ-2-メチル-5-第3-ブチルフェニール)-3-ドデシルメルカプト-ブタン

4-オキシ-3,5-ジ-第3-ブチルベンジ

ル- α -
ホル酸

エステル、例えばジメチル、ジエチルまたはジオクタデシルエステル

2-(3-メチル-4-オキシ-5-第3-ブチルベンジル)-マロン酸ジオクタデシルエステル

8-(3,5-ジメチル-4-オキシフェニール)-チオグリコール酸ジオクタデシルエステル

2,2'-ビス-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシベンジル)-マロン酸のエステル、例えばジドデシルエステル、ジオクタデシルエステル及び2-ドデシル-

-13-

特開 昭47-8156 (6)

第3-ブチルフェニール)

4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェニール)

2,2'-メチレン-ビス-[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)-フェニール]

2,6-ジ-(2-オキシ-3-第3-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニール

2,6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェニール

1,1,3-トリス-(2-メチル-4-オキシ-5-第3-ブチルフェニール)-ブタ

ン
1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシベンジル)-ベンゼン

2,4-ビス-オクタメルカプト-6-(4-オキシ-3,5-ジ-第3-ブチルアニリノ)- α -トリアジン

-12-

ルカプト-エチルエステル

フェニル-1-ナフタリン

フェニル-2-ナフタリン

N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン

N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン

N, N'-ジ-第2-ブチル-p-フェニレンジアミン

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン

6-ドデシル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン

モノ-及びジ-オクタイルイミノジベンジル

重合2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン

II) 紫外線吸収剤及び光保護剤、例えば

a) 2-(2'-オキシフェニル)-ベンゾトリアゾール

例えば、5'-メチル、3,5'-ジ-第3-ブ

-14-

ナル、5-第3・ブチル、5-クロロ-3-
5-ジ-第3・ブチル、5-クロロ-3-
第3・ブチル-5-メチル、3,5-ジ-第
3・アミル、3-メチル-5-β-メトキ
シカルボニルエチル、5-クロロ-3-及
び5-ジ-第3・アミル誘導体；

b) 2,4-ビス-(2-オキシフェニル)-
6-アルキル-ε-トリアジン、例えば、
6-エチルまたは6-ウンデシル誘導体；

c) 2-オキシベンゾフェノン、例えば、
4-オキシ、4-メトキシ、4-オクトキ
シ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキ
シ、4,2,4'-トリオキシ、または2-オキ
シ-4,4'-ジメトキシ誘導体；

d) 1,3-ビス-(2-オキシベンゾイル)-
ベンゼン、例えば、1,3-ビス-(2-
オキシ-4'-ヘキシルオキシベンゾイル)-
ベンゼン、1,2-ビス-(2-オキシ-4'-
オクチルオキシベンゾイル)-ベンゼン、
1,3-ビス-(2-オキシ-4'-ドデシル

-15-

の配位子との1:1及び1:2錯体

ビス-(4-第3・オクチルフェニル)-
スルホンのニッケル錯体、例えば場合によ
つては2-エチル-カプロン酸のような他
の配位子との2:1錯体

ジチオカルバミン酸ジブチルニッケル、4-
オキシ-3,5-ジ-第3・ブチルベンジ
ル-ホスホン酸セノアルキルエステル、例
えばメチル、エチルまたはブチルエステル
のニッケル塩、2-オキシ-4-メチル-
フェニル-ウンデシル-ケトキシムのニッ
ケル錯体；

h) シニウ酸ジアミド、例えば

4,4'-ジ-オクチルオキシオキサニリド
2,2'-ジ-オクチルオキシ-5,5'-ジ-第
3・ブチル-オキサザニリド
2,2'-ジ-ドデシルオキシ-5,5'-ジ-第
3・ブチル-オキサザニリド

i) ホスファイト、例えば

トリフェニルホスファイト

-17-

特開 昭47-8156 (5)

オキシベンゾイル)-ベンゼン；

e) 場合によつては置換された安息香酸のア
リールエステル、例えばサリチル酸フェニ
ル、サリチル酸オクチルフェニル、ベンゾ
イルレゾルシン、ジベンゾイルレゾルシン、
3,5-ジ-第3・ブチル-4-オキシ安息
香酸の2,4-ジ-第3・ブチルフェニルま
たはオクタデシルエステル；

f) アクリレート、例えばα-シアノ-β,
β-ジフェニルアクリル酸エチルまたはイ
ソオクチルエステル、α-メトキシカルボ
ニル-ケイ皮酸メチルエステル、α-シア
ノ-β-メチル-β-メトキシケイ皮酸
メチルもしくはブチルエステル、N-(β
-カルボメトキシ-ビニル)-2-メチル
-インドリン；

g) ニッケル化合物、例えば

2,2'-チオ-ビス-(4-第3・オクチル
フェニル)のニッケル錯体、例えば、場
合によつてはα-ブチルアミンのような他

-16-

ジフェニルアルキルホスファイト

フェニルジアルキルホスファイト

トリノニルフェニルホスファイト

トリラウリルホスファイト

トリオクタデシルホスファイト

3,9-ジ-イソデシルオキシ-2,4,8,10

-テトラオキサ-3,9-ジホスファス

ピロ-(5,5)-ウンデカン

トリ-(4-オキシ-3,5-ジ-第3・ブ
チルフェニル)-ホスファイト

N) 増粘剤、例えば

4-第3・ブチル安息香酸アジピン酸及び
ジフェニル酢酸

V) 過酸化物分解剤、例えば

β-チオ-ジ-プロピオン酸のエステル、
例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチ
ルまたはトリデシルエステル、2-メルカ
プト-ベンズイミダゾールの塩、例えば、
亜鉛塩、ジフェニルチオ尿素

W) 金属脱活性化剤、例えば

-18-

オキサニリド、ジカルボン酸ジヒドラジド、
ジカルボン酸-ビス-フエニルヒドラジド、
サリチル酸ヒドラジド、N-サリチロイル
-N'-サリチリデンヒドラジン、ビス-サ
リチロイル-ジカルボン酸ジヒドラジド、
ビス-アシル化ジカルボン酸ジヒドラジド、
サリチロイル-ヒドラジノトリアジン。

Ⅷ) 他の添加物、例えば帯電防止剤、防火剤、
アスベスト、カラス酸塩、カオリン、タル
ク、焼ホウ酸、カーボンブラック、可塑剤、
染色助剤、填料、顔料、加硫促進剤及びゴ
ム工業に普通使用される他の添加物、常
温硬化温度低下剤、耐食剤、サビ止メ剤、
分散剤及びアソルメ剤。

次の実施例は、本発明の範囲を制限する
ことなしに、本発明の性質を更に例示する
に役立つ。

参考例 1

2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキササン
ジオール約70重量部及び2,2,4-トリメ

-19-

特開 昭47-8156 (四)

チル-1,6-ヘキササンジオール約30重
量部から成る混合物64部を、3-(3,5-
ジ-第3・ブチル-4-オキシフエニル)
-プロピオン酸メチル234部と一緒に、
精溜塔を取り付けた3つ口フラスコ中に装
入し、そして窒素を導入しながら80℃で
加熱する。

次に上記反応物にリチウムアミド0.8部を
添加する。上記混合物を、最初は常圧で、
次に減圧(約12mm)下に、メタノールが
蒸留を止めるまで、攪拌しながら加熱する。
次に水酢酸2部を上記反応混合物に添加し、
よく攪拌する。反応後、透明な無色
そして該混合物は粉状物が得られ、該液は本
質的に2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサ
サンジオール-ビス-(3-(3,5-ジ-第3・ブチル-4-オキシフエニル)プロピ
オネート)約70重量部と2,2,4-トリメ
チル-1,6-ヘキササンジオール-ビス-
[3-(3,5-ジ-第3・ブチル-4-オ
キシフエニル)プロピオネート]約30重



-20-

量部との混合物から成る(安定剤系1)。

	計算値(C ₄₅ H ₈₈ O ₈ に対し)	測定値
炭素:	75.84	75.5
水素:	10.07	10.2
酸素:	14.10	14.3

参考例 2

参考例1のトリメチルヘキササンジオール異性体混合物の代りに、トレオ-2-エチル-1,3-ヘキササンジオールとエリトロ-2-エチル-1,3-ヘキササンジオールとの約1:1の比の混合物及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールと2,2-ジメチル-1,3-ヘキササンジオールとの約4:6の比の混合物を使用すると、それぞれ参考例1に記載の工程が完了すると、エリトロ-2-エチル-1,3-ヘキササンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-第3・ブチル-4-オキシフエニル)-プロピオネート]約50部とトレオ-2-エチル-1,3

-21-

-ヘキササンジオール-ビス-[3-(3,5-
ジ-第3・ブチル-4-オキシフエニル)
プロピオネート]約50部との混合物(安
定剤系2)及び2,2,4-トリメチル-1,3-
ペンタンジオール-ビス-[3-(3,5-
ジ-第3・ブチル-4-オキシフエニル)
プロピオネート]約40部と2,2-ジメチ
ル-1,3-ヘキササンジオール-ビス-[3-
(3,5-ジ-第3・ブチル-4-オキシ
フエニル)-プロピオネート]約60部と
の混合物(安定剤系3)がそれぞれ黄色細
粉状の形で得られる。

安定剤系2に対する計算(C₄₅H₈₈O₈に対し):

	計算値	測定値
炭素:	75.63	75.6
水素:	9.97	10.1

参考例 3

参考例1の3-(3,5-ジ-第3・ブチ
ル-4-オキシフエニル)プロピオン酸メ

-22-

チルの代りに、3-(3-メチル-4-オキシ-5-第3-ブチルフェニル)-プロピオン酸メチル等モル量を使用し、そしてその他は同様の方法に従うと、2,2,4-と2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3-メチル-4-オキシ-5-第3-ブチルフェニル)-プロピオネート]との約3:7の比の混合物が透明な淡黄色微粉粒の形で得られる(安定剤64)。

C₃₇H₅₆O₆に対する計算:

	計算値	測定値
炭素:	74.46	73.9
水素:	9.45	9.5
酸素:	16.08	16.5

参考例4

参考例1の3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオン酸メチルの代りに、3-(3,5-ジ-イソプロ

-23-

ピロキシメチル208 μ と反応させると、反応完了後、1,2-プロピレンジリコールビス-[3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]と1,6-ヘキサンジオールビス-[3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]との等モル量から成る混合物(安定剤67)が淡黄色シロップとして得られる。

参考例6

1,12-オクタデカンジオール3.58重量部、1,9-ノナンジオール2.00重量部及びピリジン9.0重量部から成る混合物に、3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオニルクロライド16.3重量部を、5~10℃の温度で1½時間に見り添加する。次に上記混合物を室温で16時間、そして50℃で1時間攪拌し、そして次に6N-塩酸100容

-25-

時間 昭47-8156 の

ビル-4-オキシフェニル)-プロピオン酸メチルまたは3-(3,5-ジ-第2-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオン酸メチル等モル量を使用し、そしてその他は同様の方法に従うと、出発物質によつて、2,2,4-と2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-イソプロピル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]との混合物(安定剤65)または2,2,4-と2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-第2-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]との混合物(安定剤66)が得られる。

参考例5

1,2-プロピレンジリコール38 μ と1,6-ヘキサンジオール59 μ とから成る混合物を参考例1に示した如く3-(3,5-ジメチル-4-オキシフェニル)-プロピ

-24-

ピロキシメチル208 μ とから成る混合物中に注入する。上記混合物をジエチルエーテル200容量部で5回抽出し、そして混合抽出物を希塩酸で3回、水で5回、そして飽和塩化ナトリウム溶液で2回洗滌する。飽和ナトリウム上で乾燥後、溶液を減圧下に濃縮する。

油状残留物は1,12-オクタデカンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]と1,9-ノナンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート]との混合物(安定剤68)から成る。

参考例7

脂肪族炭化水素中の溶解度

0-ヘキサンと次の表1に記載の安定剤の1種との等重量部を混合し、そして上記混合物を1時間攪拌しながら35℃まで加

-26-

熱し、次にサーモスタット中で20℃で10時間攪拌し、そして次に濾過する。濾液はn-ヘキサン中の安定剤の飽和溶液であり、そしてその中に含有される安定剤の量は、蒸発して濃縮し、そして残留物を秤量して測定される。参考例1~3で生成された安定剤の代表的脂肪酸炭化水素中の溶解度を、每100g当りのg数で表1に示す。

表 1
安定剤番号 溶解度(ヘキサン100g当りのg数)

1	100
2	100
3	100
4	100

実施例1

ポリプロピレンの安定化

a) 試験試料の調製

-27-

安定剤2 0.2%	136	32
安定剤2 0.1%+ジラウリルチオジプロピオネート 0.3%	142	32
安定剤4 0.2%	143	44
安定剤4 0.1%+ジラウリルチオジプロピオネート 0.3%	197	54

実施例2

合成ゴムEPDMの安定化

a) 試験試料の調製

安定剤を含有しないEPDM(組成:エチレン46.5%, プロピレン50%, 及びエチリテンソルボルネン3.5%)100部を、次表に記載の添加剤の1種0.1部と一緒にブラベンダープラストグラフ中で150℃及び60 K.P.M.で30分間こねまぜる。

b) プラストグラフ中における加工による試験

こねまぜ操作中、10、20及び30分

-28-

時間 昭47-8156 (8)

ポリプロピレン(メルトインデックス3.2g)100部を、表IIに記載の安定剤余の1種と、ブラベンダープラストグラフ中で200℃で10分間こねまぜる。次に得られた塊を温度260℃で板状プレスでプレスして厚さ1mmのシートを形成し、該シートから細片1×17cmに切断する。

b) 試験

上記添加剤の有効性は、それぞれ135℃と149℃との空気循環炉内で上記シートを加熱老化して測定する。

上記試験試料の明白な分解の開始を試験の終点と見做す。

c) 結果

安定剤系	分解までの時間(日数)	
	135℃	149℃
安定剤なし	1	<1
安定剤1 0.2%	168	39
安定剤1 0.1%+ジラウリルチオジプロピオネート 0.3%	228	45

-28-

後、試料1gを抜きとり、そしてトルエンに不溶解の量を試験する(ゲル含量)。トルエン50ml中の試験物質1gを室温で20時間攪拌し、そしてガラスウール上で濾過する。濾液を蒸発して濃縮し、そして残留物を秤量する。もとの重量と第2回の秤量との差はゲル含量に相当する。上記ゲル含量を、試験試料のもとの重量の%で表IIに示す。

上記加工中における重合体の酸化性損傷は交差結合として、そして新しくゲル含量の増加として示す。

安定剤番号	下記時間加工後のゲル含量		
	10分	20分	30分
安定剤なし	10%	29%	39%
1	<1%	1%	24%
2	<1%	2%	28%

-29-

脱色剤、ディーン-スタークトラップ (Dean-Stark trap) 及び乾燥入口を取り付けた反応容器に、3-(3,5-ジメチル-4-オキシフェニル)プロピオン酸メチル 55 部、純性体 2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール及び 2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールの 30:70 の混合物 99 部及び水素化リチウム 1.33 部を装入する。上記反応体を大気圧で酸素雰囲気下に 125~150℃ で 1½ 時間、そして次に 0.2 乃至 0.5 mm Hg で 110~120℃ で更に 4 時間加熱する。次に冷却後、ヘキサン 1000 部を添加し、そして次に混合物を攪拌しながら加熱し、そして濾過する。濾液を攪拌しながら水酢酸 15 容量部で続いて攪拌しながら過剰の炭酸ナトリウムで処理する。その後濾過し、濾液は減圧下に徐々に加熱して溶剤及び揮発性不純物を除く。残留物

はシロップとして生成物、すなわち 2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールビス-[3-(3,5-ジメチル-4-オキシフェニル)プロピオネート]と 2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールビス-[3-(3,5-ジメチル-4-オキシフェニル)プロピオネート]との 30:70 混合物を構成する。

実施例 3

ポリアミド 6 の安定化

ポリアミド 6 粒 100 部をトリス-ノニルフェニルホスファイト 0.5 部及び下表に記載の添加物の 1 部 0.5 部と混合し、実験室混合機 (Gelimat) で加工し、そして続いて 260℃ でプレスして 1 mm 試験シートを形成する。該シートを押込通風炉内で 140℃ で促進老化させる。上記添加物の安定化効果はシートの脆さにより評価する。

-31-

-32-

安定剤番号	下記時間後の脆さ
—	18 時間
1	30 "
2	30 "
4	30 "

実施例 4

ポリウレタンの安定化

単一成分ポリウレタン [エスタン (Estane) 5707, B.F. Goodrich & Co.] 100 部、2-(2'-オキシ-5'-メチルフェニル)-ベンズトリアゾール 1.0 部及び下表に記載の添加物の 1 部 1 部を 1:1 アセトン-ジメチルホルムアミド混合物 300 部中に溶解する。

約 400 μ の厚さを有するフィルムを、フィルム被覆装置を使用し、上記溶液からガラス板上を被覆し、そして 140℃ で約 10 分間押込通風炉内で乾燥した後、最終厚さ 100 μ のフィルムにまで乾燥する。

-33-

従つて安定剤 1.0 部の濃度で上記フィルム中に存在する。上記フィルムの試料を、白色厚紙裏面上でキセロテスト (Xerotest) 装置中で、視覚的に検出できる黄色化の開始まで露光する。上記添加物の有効性は試験試料の黄色化に対する耐性により評価する。

安定剤番号	明瞭な黄色化までの露光時間
—	300 (時間)
1	800
2	800
4	600

実施例 5

ポリアセタールの安定化

未安定化ホセ-ポリアセタール (ポリホルムアルデヒド、出所: Societa Italiana Resine) 100 部を、ステアリン

-34-

酸カルシウム 1.5 部及び下界に記載の添加物の 1 種 0.2 部と配合し、該配合物を 2 本ローラー・ミルで 15 分間加工し、そして生成されたシートをはぎとる。上記安定化された試料をそれぞれ 10 時間天秤の皿上で 220℃まで加熱する。試料の重量減を系統的に記録する。

安定剤番号	下記時間後の重量減 (%)		
	5分	10分	15分
—	12	22	31
1	1	2	4
2	1	2	4
4	1	2	5

実施例 6

ポリメチルメタクリレートの安定化
ポリメチルメタクリレート [レザリット (Resarit) 4000] 100 部を、下記表中に記載の添加物の 1 種 1.5 部と十分

-25-

特開 昭47-8156 (10)

に配合する。得られた配合物を実験室押出成形機で押出成形し、そして焼いて粒状化する。生成された粒をその後 2.5 回再粒状化する。5 回、1.5 回及び 2.5 回押出成形後、粒の試料を厚さ 1 mm のシートにプレスし、そしてその色により評価する。

添加物番号	下記成形後のプラスチックの色彩		
	5回押出成形	15回押出成形	25回押出成形
—	黄色	深黄色	褐色
1	無色	無色	僅かに黄色
2	無色	無色	僅かに黄色

特許出願人 テバ・カイギー・アクトエンゲル・シヤフト

代理人 華 俊 美

-36-

5 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委任状及び訳文 本 1 通
- (3) 優先権証明書及び抄訳 迄 迄
- (4) 願 書 配 本 1 通

6 前記以外の発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10077
スプリング・ヴァーレイ (寄地表示なし)
氏名 ジョーン・デー・スビグアック
住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10468
ブロンクス (寄地表示なし)
氏名 デイビッド・エフ・スタインレーク